**T/SSM**

ICS XXXXXXX

N XX

碳排放在线监测系统校准方法

Calibration method for on-line carbon emission monitoring system

（征求意见稿）

|  |  |  |  |  |
| --- | --- | --- | --- | --- |
| 2024-XX-XX | 发布 |  | 2024-XX-XX | 实施 |

T/SSM XXX-XXXX

**济南计量测试学会**

济南计量测试学会团体标准

发布



目 录

[前 言 I](#_Toc30869)

[1范围 2](#_Toc8460)

[2引用文件 2](#_Toc21204)

[3 概述 2](#_Toc2274)

[4 计量特性要求 2](#_Toc23995)

[5 校准条件 3](#_Toc11928)

[5.1 环境条件 3](#_Toc28788)

[5.2 校准用标准器及相应设备 3](#_Toc25969)

[6 校准项目和校准方法 4](#_Toc3835)

[6.1 外观及功能性检查 4](#_Toc4176)

[6.2 系统非工况状态下计量特性校准 4](#_Toc3111)

[6.3 系统工况状态下计量特性校准 5](#_Toc27659)

[7 校准结果 8](#_Toc6487)

[8 复校时间间隔 9](#_Toc5370)

[附录A(资料性附录) 湿度测量方法 9](#_Toc6185)

[附录B(资料性附录) 流速测量方法 10](#_Toc17564)

[附录C（资料性附录）固定污染源温室气体排放连续监测系统的不确定度评定示例 11](#_Toc14282)

# 前 言

本标准按GB/T 1.1-2020给出的规则起草。

本标准由XXXX提出。

本标准由济南计量测试学会归口。

本标准起草单位：

主要起草人：

碳排放在线监测系统校准方法

# 

# 1范围

本标准适用于半导体激光光谱法、非分散红外吸收法（NDIR）和傅里叶变换红外光谱法（FTIR）的碳排放在线监测系统校准。

# 2引用文件

本标准引用了下列文件：

JJF1585-2016 固定污染源烟气排放连续监测系统校准规范

DL/ T2376-2021 火电厂烟气二氧化碳排放连续监测技术规范

HJ75 固定污染源烟气（SO2、NOx、颗粒物）排放连续监测技术规范

凡是注日期的引用文件，仅注日期的版本适用于本规范，凡是不注日期的引用文件，其最新版本（包括所有的修改单）适用于本规范。

# 3 概述

碳排放在线监测系统（以下简称系统）由温室气体监测子系统、温室气体参数监测子系统、数据采集、传输与处理子系统等组成。通过采样方式，测定污染源中温室气体浓度、污染源气体温度、压力、流速、含氧量等参数；同时计算污染源中温室气体浓度和排放量，显示和打印各种参数，图表并通过图文传输系统传输至系统。

# 4 计量特性要求

系统主要计量特性分为非工况状态下主要计量特性（见表1）和工况状态下主要计量特性（见表2）。

表1 非工况下被校系统主要计量性能

|  |  |  |
| --- | --- | --- |
| 校准项目 | 校准项目 | 技术要求 |
| 二氧化碳、甲烷、氧化亚氮、氧 | 响应时间 | ≤90s |
| 零点漂移 | ≤2% F.S. |
| 量程漂移 | ≤3% F.S. |
| 示值误差 | ±5% |
| 重复性 | ≤2% |

表2 工况状态下被校准系统主要计量性能

|  |  |  |  |
| --- | --- | --- | --- |
| 校准项目 | 测量范围 | 示值误差 | 重复性 |
| 二氧化碳 | ≤20 μmol/mol | ±6 μmol/mol | ≤5 μmol/mol |
| 20 μmol/mol~50μmol/mol | ±15 μmol/mol |
| 50 μmol/mol~250μmol/mol | ±20 μmol/mol |
| >250μmol/mol | ±15% | ≤5% |
| 甲烷 | ≤20 μmol/mol | ±6 μmol/mol | ≤5 μmol/mol |
| 20 μmol/mol~50μmol/mol | ±15 μmol/mol |
| 50 μmol/mol~250μmol/mol | ±20 μmol/mol |
| >250μmol/mol | ±15% | ≤5% |
| 氧化亚氮 | ≤20 μmol/mol | ±6 μmol/mol | ≤5 μmol/mol |
| 20 μmol/mol~50μmol/mol | ±15 μmol/mol |
| 50 μmol/mol~250μmol/mol | ±20 μmol/mol |
| >250μmol/mol | ±15% | ≤5% |
| 氧 | 0~25% | ±15% | ≤5% |
| 流速 | ≤10m/s | ±12% | ≤5% |
| >10m/s | ±10% |
| 温度 | 0~300℃ | ±3℃ | ≤2℃ |
| 湿度 | 20%RH~80%RH | ±5%RH | ≤3%RH |

注：表1和表2中的计量特性仅供参考，不作为合格判定依据。

# 5 校准条件

## 5.1 环境条件

5.1.1 环境温度：（0～40）℃

5.1.2 相对湿度：≤90％；

5.1.3 周围环境中无导电尘埃、易爆炸气体和腐蚀性气体。

## 5.2 校准用标准器及相应设备

5.2.1 CO2、CH4、N2O、O2气体标准物质

*U*rel≤2%（*k*=2），也可以通过动态稀释装置稀释，稀释后的气体标准物质不确定度满足*U*rel≤3%（*k*=2）要求。

5.2.2 零点校准气

清洁空气。

5.2.3 秒表

分度值0.01s。

5.2.4 流速测量装置

测量范围（5~40）m/s，示值误差不超过±2.5%

5.2.5 测温仪

测量范围（0~300）℃，最大允许误差不超过±3℃。

5.2.6 便携式碳排放分析仪

a) 气体测量范围能覆盖系统在线系统测量范围，具备温度、压力、湿度、流速等测量功能。

b) 示值误差不超过±5%。

# 6 校准项目和校准方法

## 6.1 外观及功能性检查

a)用目视和手动检查。

——仪器应有以下标志：名称、型号、编号、制造单位等，按键和开关均能正常工作；

——系统仪表显示应与现场数采仪显示的测量结果一致；

——气路连接完整通畅，气密性好，不漏气；

b)检查系统采样安装位置和防护措施

应提供永久性电源，采样或监测平台应易于人员到达并保证人员、设备安全，有足够的空间，便于维护和检测。

## 6.2 系统非工况状态下计量特性校准

6.2.1 二氧化碳、甲烷、氧化亚氮和氧

6.2.3.1 响应时间

系统校准零点后，首先向系统中通入约为满量程80%的标准气体，读取仪器稳定初值，然后通入零点校准气进行全量程响应时间校准，仪器归零后，再通入上述标气，并同时用秒表记录仪器达到初值90%的时间，重复上述步骤3次，取算数平均值为系统响应时间。

6.2.3.2 漂移

a) 接通装置气路系统，将零点校准气通入装置，待示值稳定后调零；

b) 然后将80%满量程浓度的标准通入系统采样口，待示值稳定后记录示值；

c) 每隔2h通入零点校准气，记录示值，再通入80% 满量程浓度标准气体，记录示值。连续重复操作4次，按照公式（5）、公式（6）计算零点漂移ΔZgas和量程漂移ΔSgas。

 （5）

 （6）

式中：

——零点读数初始值，µmol/mol或%；

——第*i*次零点读数值，*i*=1，2，3，4，µmol/mol或%；

——零点漂移，%；

FS——仪器满量程值，µmol/mol或%；

——量程读数初始值，µmol/mol或%；

——第*i*次量程值读数，µmol/mol或%；

——量程漂移，%。

6.2.3.3 示值误差

系统校准零点后，分别通入约为满量程20%、50%和80%的标准气体，或利用动态配气仪稀释，每种浓度的标准气体通入3次，计算3次示值的算数平均值。按公式（7）分别计算出不同浓度值的示值误差。

 （7）

式中：

——浓度示值误差，%；

——每种浓度3次示值的算术平均值，µmol/mol或%；

——通入标准气体的浓度，µmol/mol或%；

6.2.3.4 重复性

系统校准零点后，首先通入约为满量程50%的标准气体，待示值稳定后，得到测量值，然后回零，上述步骤重复6次，重复性按公式（8）分别计算。

 （8）

式中：

——重复性，%；

——第*j*次的测量值，*j*=1，2，3，4，5，6，µmol/mol或%；

——6次示值的算术平均值，µmol/mol或%；

*n* ——测量次数，*n*=6。

6.3 系统工况状态下计量特性校准

6.3.1 二氧化碳、甲烷、氧化亚氮和氧

6.3.1.1 将便携式碳排放分析仪按照使用说明书的要求放置在现场操作平台，接通各气路系统，启动并预热达到正常工作状态。在现场温室气体工况处于稳定的情况下，将采样探头放入系统测试断面，取一段时间内便携式碳排放分析仪测得的二氧化碳、甲烷、氧化亚氮、氧的浓度，连续记录至少5个数值，取平均值作为该时间段内的测量值，同时记录便携式碳排放分析仪的测量开始及结束时间。断开气路连接，使便携式碳排放分析仪回零，然后重复上述步骤，测量6次。

6.3.1.2 从便携式碳排放分析仪开始记录数据起，同时记录系统在每个测量时间段内至少5个数据，取平均值作为该时间段系统的测量值。

6.3.1.3 示值误差

对于250 µmol/mol及以下浓度范围的温室气体，按公式（9）进行计算示值误差；

对于250 µmol/mol以上浓度范围的温室气体及氧浓度，按公式（10）进行计算示值误差。

 （9）

 （10）

 （11）

式中：

——250 µmol/mol及以下浓度范围的温室气体的示值误差，µmol/mol；

——250 µmol/mol以上浓度范围的温室气体及氧浓度的示值误差，%；

——第*i*次便携式碳排放分析仪测量的气态污染物及氧浓度，

——第*i*次系统测定的气态污染物及氧浓度，*i*=1~6，µmol/mol或%；

——第*i*次测量系统与便携式碳排放分析仪测量的气态污染物及氧浓度差值，*i*=1~6，µmol/mol或%；

6.3.1.4 重复性

对于250 µmol/mol及以下浓度范围的气态污染物示值误差的重复性可按公式（12）进行计算。

对于250 µmol/mol以上浓度范围的气态污染物及氧浓度示值误差的重复性可按公式（13）进行计算。

 （12）

 （13）

6.3.2 流速

6.3.2.1 将流速测量装置及环境参数测量仪按照说明书的要求放置在现场操作平台，将皮托管放入系统测试断面，测量断面的温室气体温度、静压和测量点位置的大气压力。

使用便携式碳排放分析仪分别在取样气路上添加冷凝除湿装置和不加冷凝除湿装置两种条件下测量温室气体中含氧量，用测得的干、湿氧量计算温室气体湿度（参考附录C），将以上参数输入流速测量装置，按照GB/T16157-1996《固定污染源排气中颗粒物测定与气态污染物采样方法》进行流速的测定（详见附录D），反复测量6次，同时记录流速测量装置的开始和结束时间。

6.3.2.2 系统和流速测量装置同时进行流速的测量，在对应时间段内系统所测量的流速平均值，作为系统测量值。

6.3.2.3 示值误差

按照公式（16）计算流速的示值误差。

 （16）

式中：

——流速的示值误差均值，%；

——第*i*次流速测量装置测量的气体流速，*i*=1~6，m/s；

——第*i*次系统测定的气体流速，*i*=1~6，m/s。

6.3.2.4 重复性

按公式（17）计算流速重复性。

 （17）

式中：

——流速示值误差的标准偏差，重复性，m/s；

——第*i*次流速测量的示值误差。m/s；

——流速的示值误差均值，%；

*n*——测量的次数，*n*=6。

6.3.5 温度

6.3.5.1 示值误差

将测温仪放入系统测试断面，与系统温度探头安装位置一致。系统和测温仪同时进行温室气体温度的测量，同时读取6组系统温度测量装置示值和测温仪测量的实际温度，按照公式（18）计算温度的示值误差。

 （18）

式中：

——系统温度测量装置的示值误差均值，℃；

——第*i*组，系统温度测量装置显示的烟气温度，℃；

——第*i*组，测温仪测量的实际温度值，℃。

6.3.5.2 重复性

按公式（19）计算温度重复性。

 （19）

式中：

——温度示值误差的标准偏差，重复性，℃；

——第*i*次温度测量的示值误差，℃；

——系统温度测量装置的示值误差均值，℃；

*n*——测量的次数，*n*=6。

# 7 校准结果

校准结果应在校准证书上反映，校准证书应至少应包括以下信息：

a) 标题：“校准证书”；

b) 实验室名称和地址；

c) 进行校准的地点（如果与实验室校准的地址不同）；

d) 证书的唯一性标识（如编号），每页及总页数的标识；

e) 客户的名称和地址；

f) 被校对象的描述和明确标识；

g) 进行校准的日期；

h) 校准所依据的技术规范的标识，包括名称及代号；

i) 校准所用测量标准的溯源性及有效性说明；

j) 校准环境的描述；

k) 校准结果及其测量不确定度的说明；

l) 对校准规范的偏离的说明；

m) 校准证书或者校准报告签发人的签名、职务或等效标识；

n) 校准结果仅对被校对象有效的声明；

o) 未经实验室书面批准，不得部分复制证书的声明。

# 8 复校时间间隔

建议复校时间间隔不超过12个月。

由于复校时间间隔的长短是由仪器的使用情况、使用者、仪器本身质量等诸因素所决定的，因此，送校单位可根据实际使用情况自主决定复校时间间隔。

附 录 A

[(资料性附录)](#_Toc7595)

湿度测量方法

A.1 仪器设备

便携式碳排放气体分析仪：冷凝除湿装置。

A.2 测试要求

用网格法：在取样气路上添加冷凝除湿装置和不加冷凝除湿装置两种条件下，测定温室气体中的含氧量，并计算温室气体中的水分含量。

A.3 湿度测量步骤

a)将能够测定温室气体中含氧量的便携式碳排放气体分析仪按照说明书的要求放置在现场操作平台，接通便携式碳排放气体分析仪各气路系统，启动便携式碳排放气体分析仪，进行预热，保证气密性的前提下，将采样探头放入系统测试断面；

b)待到系统稳定运行后，用便携式碳排放气体分析仪网格法直接测量温室气体含氧量，各测点算术平均值为湿烟气含氧量；

c)在取样气路上添加冷凝除湿装置，再次测量各网格测点的温室气体含氧量，各测点算术平均值为干烟气含氧量；

d)使用测定烟气除湿前、除湿后氧含量来计算温室气体中的水分含量，按照公式（A.1）计算：

 （A.1）

式中：

XSW——温室气体中水分含量体积百分比，%；

——湿温室气体中的含氧量，%；

——干温室气体中的含氧量，%。

e)对于温度低于100℃，湿度大于20%的温室气体，仍然可以按照GB/T16157-1996中湿度的测定方法测定。

附 录 B

[(资料性附录)](#_Toc7595)

# 流速测量方法

B.1 仪器设备

便携式碳排放气体分析仪。

B.2 流速测量步骤

a)用便携式碳排放气体分析仪网格法测量气体温度和大气压，测量结果取平均值后输入温室气体测试仪；

b)测量温室气体排气中的水分含量、计算温室气体密度，并将结果输入便携式碳排放气体分析仪；

c)向便携式碳排放气体分析仪中输入截面尺寸、测孔个数、单个测孔的测点个数，根据等面积采样原则，仪器自动算出测点位置；

d)按便携式碳排放气体分析仪要求连接好采样仪器，采用网格法在各测孔、测点测量动压，得出整个测量断面的平均流速；

f)相同测试条件下采样6次。

附 录 C

## （资料性附录）

## 碳排放在线监测系统的不确定度评定示例

C.1 概述

C.1.1 校准方法：按照本方法对仪器进行校准。

C.1.2 环境条件：符合本方法规定的环境条件。

C.1.3 测量标准：CO2气体标准物质、CH4气体标准物质、N2O气体标准物质、氧气体标准物质，*U*rel≤2%（*k*=2）。

经溯源的0.05级压力校验仪、测温仪、流速仪、动态稀释装置等。

C.1.4 被测对象：碳排放在线监测系统。

C.2 非工况下温室气体和含氧量浓度示值误差校准结果的不确定度评定

C.2.1 测量模型

 （C.1）

式中：——浓度示值误差，μmol/mol或mg/m³；

——被校系统第*i*次测得的浓度，μmol/mol或mg/m³；

——通入气体标准物质的浓度，μmol/mol或mg/m³。

C.2.2 不确定度来源分析

a）被校系统测量重复性引入的不确定度*u*Arel；

b）气体标准物质引入的不确定度*u*标rel；

c）动态稀释装置引入的不确定度*u*配。

C.2.3 输入量标准不确定度分量评定

C.2.3.1 被校系统测量重复性引入的不确定度*u*Arel

选择1台常规水平的碳排放在线监测系统，按照C.1.1校准方法的要求，分别对50%满量程的CO2、CH4和N2O和氧气体标准物质进行测量，重复测量10次。实际测量时，在重复条件下连续测量3次，以3次测量的平均值作为测量结果。数据列表如下：

表C.1 使用标准气体动态稀释装置进行重复性测量结果 μmol/mol

|  |  |  |  |  |  |  |  |  |  |  |  |  |  |
| --- | --- | --- | --- | --- | --- | --- | --- | --- | --- | --- | --- | --- | --- |
| 标气名称及浓度 | 测量结果 | | | | | | | | | | *s*r | *u*A | *u*Arel |
| 1 | 2 | 3 | 4 | 5 | 6 | 7 | 8 | 9 | 10 |
| CO2 | 251.1 | 252.3 | 252.6 | 251.0 | 250.2 | 252.2 | 250.7 | 250.6 | 253.5 | 251.7 | 251.6 | 1.1 | 0.5% |
| 250 |
| CH4 | 251.7 | 252.3 | 253.1 | 252.1 | 251.2 | 252.1 | 250.4 | 250.8 | 251.6 | 252.4 | 251.8 | 0.8 | 0.4% |
| 250 |
| N2O | 252.6 | 251.5 | 252.6 | 251.2 | 251.0 | 250.2 | 253.2 | 250.5 | 252.6 | 253.1 | 251.9 | 1.1 | 0.5% |
| 250 |
| O2 | 10.44 | 10.41 | 10.35 | 10.39 | 10.48 | 10.52 | 10.54 | 10.50 | 10.44 | 10.38 | 10.45 | 0.07 | 0.7% |
| 10.5% |

C.2.3.2 气体标准物质引入的不确定度*u*标

*u*标由气体标准物质不确定度引入的，气体标准物质相对扩展不确定度为1%（*k*=2），则：*u*rel标=1%/2=0.5%。

C.2.3.3 动态稀释装置引入的不确定度*u*配

动态稀释装置流量装置不确定度为0.5%，包含因子*k*=2，则*u*配=0.5%/2=0.25%。

C.2.4 合成标准不确定度

C.2.4.1 灵敏系数

 （C.2）

 （C.3）

C.2.4.2 标准不确定度汇总表

表C.2 标准不确定度汇总表

|  |  |  |  |  |  |
| --- | --- | --- | --- | --- | --- |
| 输入量的标准不确定度分量*ui* | | 不确定度来源 | 不确定度分量 |  | 输出量的标准不确定度分量 |
| CO2 | *u*Arel | 被校系统测量重复性引入的不确定度 | 0.5% | 1 | 0.5% |
| CH4 | 0.4% | 0.4% |
| N2O | 0.5% | 0.5% |
| O2 | 0.7% | 0.7% |
| CO2 | *u*标rel | 气体标准物质引入的不确定度 | 0.5% | -1 | 0.5% |
| CH4 | 0.5% | 0.5% |
| N2O | 0.5% | 0.5% |
| O2 | 0.5% | 0.5% |
| CO2 | *u*配 | 动态稀释装置引入的不确定度 | 0.25% | 0.25% |
| CH4 | 0.25% | 0.25% |
| N2O | 0.25% | 0.25% |
| O2 | 0.25% | 0.25% |

C.2.5 合成标准不确定度的计算

由于*u*A、*u*标和*u*配互不相关，因此：

 （C.4）

则根据表C.2可算得：

测量浓度为250μmol/mol的CO2的合成不确定度：=1.9 μmol/mol

测量浓度为250μmol/mol的CH4的合成不确定度：=1.8μmol/mol

测量浓度为250μmol/mol的N2O的合成不确定度：=1.9 μmol/mol

测量浓度为12.5%的O2的合成不确定度：=0.12%

C.2.6 扩展不确定度

根据*Ui*=*k*，取*k*=2，则

测量浓度为250μmol/mol的CO2的扩展不确定度：*U*1=3.8 μmol/mol，*k*=2

测量浓度为250μmol/mol的CH4的扩展不确定度：*U*2=3.6μmol/mol，*k*=2

测量浓度为250μmol/mol的N2O的扩展不确定度：*U*3=3.8 μmol/mol，*k*=2

测量浓度为12.5%的O2的扩展不确定度：*U*4=0.3%，*k*=2。

C.3 非工况下差压变送器示值误差校准结果的不确定度评定

C.3.1 测量模型

 （C.5）

 （C.6）

式中：

——差压变送器的示值误差；

——第*i*校准点的示值误差；

——第*i*点输出的实测值；

——第*i*点的标准值；

——输出值量程。

C.3.2不确定度来源

C.3.2.1 重复性条件下重复测量引入的不确定度；

C.3.2.2 便携式压力校验仪造成的输入量的标准不确定度；

C.3.2.3 温度效应、压力影响及其他不确定度来源均忽略不计。

C.3.3 输入量的不确定度评定

C.3.3.1 标准不确定度

可以通过在相同的试验条件下连续多次手动测量的重复性获得，采用A类方法评定。

 （C.7）

 （C.8）

式中：

——差压计重复性；

 ——第*i*点的重复性；

——第*i*点上（或下）行程输出最大实测值；

——第*i*点上（或下）行程输出最小实测值；

——的平均值。

表C.3 重复性测量结果

|  |  |  |  |  |  |  |  |  |  |
| --- | --- | --- | --- | --- | --- | --- | --- | --- | --- |
| 输入压力/kPa | | -4 | -3 | -2 | -1 | 1 | 2 | 3 | 4 |
| 系统示值 | | 示值1 | 示值2 | 示值3 | 示值4 | 示值5 | 示值6 | 示值7 | 示值8 |
| 循环1 | 上行/kPa | -3.998 | -2.998 | -1.997 | -0.998 | 0.998 | 1.998 | 2.997 | 3.998 |
| 下行/kPa | -3.997 | -2.997 | -1.998 | -0.997 | 0.998 | 1.997 | 2.998 | 3.997 |
| 循环2 | 上行/kPa | -3.998 | -2.996 | -1.996 | -0.998 | 0.997 | 1.998 | 2.997 | 3.998 |
| 下行/kPa | -3.998 | -2.997 | -1.997 | -0.998 | 0.998 | 1.996 | 2.998 | 3.998 |
| 循环3 | 上行/kPa | -3.998 | -2.997 | -1.996 | -0.997 | 0.998 | 1.997 | 2.997 | 3.997 |
| 下行/kPa | -3.998 | -2.997 | -1.997 | -0.999 | 0.999 | 1.997 | 2.998 | 3.998 |
| 示值误差/%F.S. | | 0.08 | | | | | | | |
| 回差/%F.S. | | 0.04 | | | | | | | |
| 重复性/% | | 0.02 | | | | | | | |

实际测量时，在重复条件下连续测量3个循环，以3次测量的平均值作为测量结果，则可计算得标准不确定度为：

 （C.9）

C.3.3.2 标准不确定度

便携式压力校验仪造成的输入量不准所引起的，便携式压力校验仪最大误差为±0.05%F.S.，可认为服从均匀分布。



C.3.4 合成标准不确定度

与不相关，可用方和根法合成。

 （C.10）

C.3.5 扩展不确定度

 （C.11）